

MODELADO DEL ESPESAMIENTO AL CORTE DE SOLUCIONES MICELARES EN PRESENCIA DE ELECTROLITOS

N. Tepale^{1*}, E. R. Macías^{1*}, J.H. Pérez López¹, J.I. Escalante¹, F. Bautista², J.F.A. Soltero¹, O. Manero³ y J. E. Puig¹

¹*Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Boulevard M. García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco 44430, México*

²*Departamento de Física, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Boulevard M. García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco 44430, México*

³*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70360, México, D. F. 04510, México*

* ntepale@hotmail.com *emmarebecamacias@hotmail.com

Resumen

Soluciones acuosas con micelas alargadas formadas con tosilato del cetiltrimetilamonio (CTAT) exhiben espesamiento al corte a bajas concentraciones de tensioactivo y adelgazamiento al corte a concentraciones ligeramente mayores, este comportamiento también depende de otras variables, tales como la temperatura y la adición de electrolitos. En este trabajo se presentan mediciones reológicas de corte en estado estacionario de soluciones de CTAT en presencia de tres diferentes electrolitos (KBr, $(\text{COONa})_2$ y K_3PO_4). Las soluciones acuosas diluidas a bajas velocidades de corte exhiben un comportamiento Newtoniano. Sin embargo, a concentraciones en donde existen localmente micelas cilíndricas, las soluciones exhiben espesamiento al corte obteniéndose fluidos que exhiben comportamientos viscoelásticos. A velocidades de corte mayores y/o mayores concentraciones de CTAT o electrolito, se observa una transición a adelgazamiento al corte. Este comportamiento es analizado con un modelo que permite predecir el comportamiento reológico de este tipo de sistemas.

Introducción

El espesamiento al corte se caracteriza por un incremento sustancial en la viscosidad al incrementarse la velocidad de corte a la cual está sujeta el material. El fenómeno de espesamiento al corte se observa en soluciones micelares diluidas en la región del diagrama de fases, donde localmente existen micelas cilíndricas, y se debe a la inducción de estructuras por el corte [Hu *et al.*, 1993; Macias *et al.*, 2003]. La comprensión de éste fenómeno es de fundamental importancia para entender el comportamiento que presentan los fluidos que reducen las fuerzas de arrastre (*drag reducing fluids*), lo cual permite, entre otras aplicaciones, aumentar la eficiencia de las bombas al impulsar fluidos viscosos y la recuperación mejorada del petróleo, [Rehage H. *et al.*, 1982; Wunderlich *et al.*, 1987; Lin, Z. Q. *et al.*, 2001].

En este trabajo se reporta el estudio reológico de soluciones acuosas micelares formadas con CTAT y CTAT/Sal en estado estacionario, destacando el modelado de los experimentos.

Sección Experimental

Los reactivos empleados en el presente estudio fueron: CTAT (Sigma) KBr, $(\text{COONa})_2$, K_3PO_4 (Fermont) con una pureza de 98%. El agua empleada fue de grado cromatográfico. Se prepararon soluciones desde 0.1 hasta 1.0 % en peso de CTAT en salmuera y las soluciones de salmuera a concentraciones de 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} y 1×10^{-1} M, para cada una de las sales utilizadas. Las muestras se estabilizaron en una estufa a temperatura constante de 40 °C durante una semana agitando periódicamente.

Las mediciones reológicas se efectuaron en un reómetro SR5 de Rheometrics con geometría de cono y plato de 0.0384° y 4 cm (ángulo y radio respectivamente). Todas las mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones de deformación controlada manteniendo una temperatura constante de 30 °C.

Fundamento Teórico

El modelo utilizado para predecir el comportamiento reológico de las soluciones estudiadas, parte de la ecuación constitutiva de Maxwell acoplada a una ecuación cinética que gobierna la modificación de estructura debida al flujo. Las ecuaciones para flujo simple de un fluido que sufre espesamiento al corte son:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi_0 - \varphi}{\lambda} + k(\varphi_\infty - \varphi)\sigma\dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\sigma + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \quad (2)$$

en donde: λ es el tiempo de relajación, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte, φ corresponde a la recíproca de la viscosidad de corte (η) o fluidez, φ_0 es la fluidez a velocidad de corte cero y φ_∞ es la fluidez a velocidad de corte infinita, mientras que k puede ser interpretada como una constante cinética.

En estado estacionario, el modelo BMP se reduce a:

$$\varphi^2 - \varphi_0\varphi - k\lambda(\varphi_\infty - \varphi)\dot{\gamma}^2 = 0 \quad (3)$$

El modelo contiene tres parámetros que pueden ser calculados a partir de experimentos reológicos independientes (φ_0 , φ_∞ y $k\lambda$) [Bautista 1999].

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestran los reogramas obtenidos para el sistema CTAT/Agua a 30 °C y en donde se observa que a velocidades de corte pequeñas las soluciones exhiben un comportamiento Newtoniano, se puede notar también, que la viscosidad en el plateau aumenta con la concentración de tensioactivo, A más altas velocidades de corte, se presenta una región en la cual aparece engrosamiento al corte, el cual sigue una ley de la potencia dada por $\eta_0 = K C_{\text{surf}}^\alpha$ ($K = 0.0115$ y $\alpha = 1.96$). A velocidades de corte muy altas se observa una segunda zona Newtoniana. Los símbolos representan los resultados experimentales, mientras que las líneas representan el comportamiento predicho por el modelo, predicciones que son bastante satisfactorias.

Para este sistema, Naraayanan et al. (1999), reporta que las micelas comienzan a enredarse a partir de una concentración c^* , denominada concentración de traslape, la cual es aproximadamente 0.7 % en peso de CTAT. Esto puede explicar la transición entre espesamiento y adelgazamiento al corte, observada en la figura 1 entre 0.8 y 1 % en peso de CTAT.

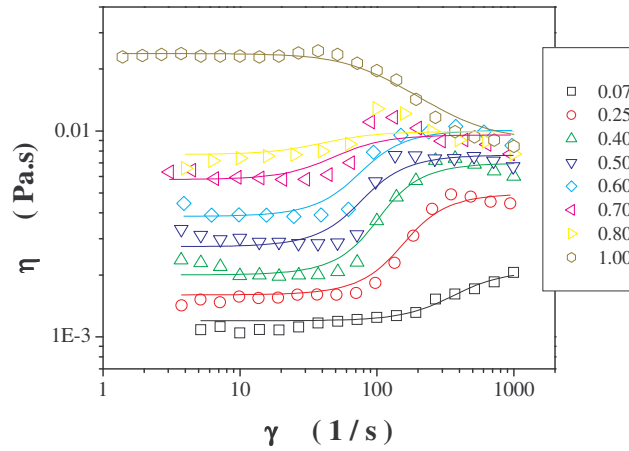


Fig. 1. Viscosidad versus Velocidad de corte para soluciones acuosas a diferentes concentraciones de CTAT. Los símbolos representan los datos experimentales mientras que las líneas representan el modelo BMP

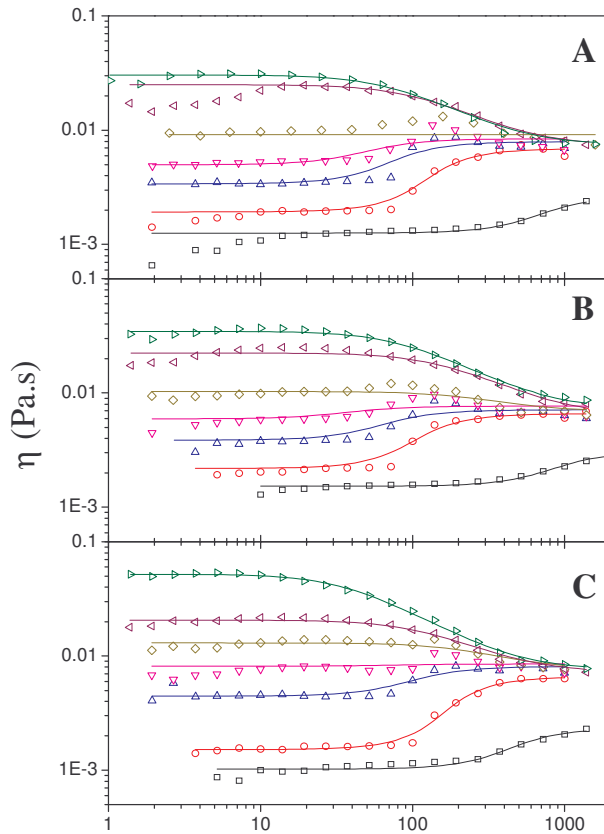


Fig. 2. Viscosidad versus Velocidad de corte para soluciones acuosas micelares de CTAT con 0.0001 M of (a) KBr, (b) $(\text{COONa})_2$ y (c) K_3PO_4 . Las concentraciones de tensioactivo son: (\square) 0.1, (\circ) 0.5, (\triangle) 0.7, (∇) 0.8, (\diamond) 0.9, (\blacktriangleleft) 1.0 y (\blacktriangleright) 1.1 wt %. Las líneas continuas representan el ajuste del modelo BMP.

En la figura 2 se presenta la viscosidad en función de la velocidad de corte para los sistemas CTAT/ H_2O -KBr, CTAT/ H_2O - $(\text{COONa})_2$ y CTAT/ H_2O - K_3PO_4 con un contenido de sal igual a 0.0001M. La transición entre espesamiento y adelgazamiento al corte, en los tres casos, se observa entre 0.9 y 1.0 % en peso de CTAT, debido a que la cantidad de sal es pequeña, la

transición entre ambos comportamientos no se ve alterada significativamente. Otra característica que se puede observar a partir de los resultados obtenidos, es el cambio en la velocidad de corte crítica, el cual se desplaza hacia valores mas pequeños,

Conclusiones

Las soluciones micelares de CTAT y CTAT/sal exhiben espesamiento al corte a bajas concentraciones de tensioactivo y adelgazamiento al corte a concentraciones moderadas. Así que existe una transición reológica a una concentración crítica de tensioactivo. Esta transición se puede modificar adicionando electrolitos. La velocidad de corte crítica (velocidad en la cual hay un incremento drástico en la viscosidad) para la formación de estructuras inducidas por corte depende del tipo y concentración de electrolitos. Se observó que al aumentar la concentración de electrolito, el efecto de espesamiento disminuye y permite la formación de micelas alargadas gigantes a concentraciones menores de CTAT, en donde el sistema exhibe adelgazamiento al corte.

Para este sistema, el modelo utilizado predice bastante bien la zona Newtoniana observada a bajas velocidades de corte, así como el espesamiento al corte que exhibe la ley de la potencia y la segunda zona Newtoniana observada a elevadas velocidades de corte. Así mismo el modelo es capaz de predecir el comportamiento reológico tanto en espesamiento al corte como adelgazamiento al corte.

Referencias

- Y. Hu; S. Wang; A. Jamieson *J. Rheol.* 1993, 37, 531.
Z. Lin; J.L. Zakin; Y. Zheng; H.T. Davis; L.E. Scriven; Y. Talmon *J. Rheol.* 2001, 45, 963.
E.R. Macías; F. Bautista; JFA. Soltero; J.E. Puig; P. Attané; O. Manero *J. Rheol.* 2003, 47, 643
H. Rehage; H. Hoffmann *Rheol. Acta* 1982, 21, 561.
I. Wunderlich; H. Hoffmann; H. Rehage *Rheol. Acta* 1987, 26, 532.
F. Bautista, PhD Thesis, Universidad de Guadalajara, 1999.